PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-122276

(43) Date of publication of application: 12.05.1995

(51)Int.Cl.

6/06

(21)Application number : **05-263393** (71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC

IND CO LTD

(22)Date of filing:

21.10.1993

(72)Inventor: TAZOE FUJIO

IWASE AKIRA

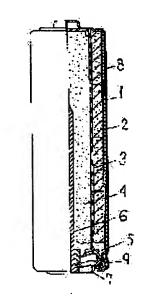
KITAGAWA KOHEI KANEKO TOSHIKAZU

(54) CYLINDRICAL ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce gas generation amount so as to suppress the rise of internal pressure in a battery by specifying electric capacity ratio of a negative pole relating to a positive pole, and further setting a total electrolyte amount in the battery relating to negative pole zinc to a prescribed range.

CONSTITUTION: A positive pole case 1 concurrently serves as a positive pole terminal, and a cylindrical positive pole compound 2, consisting of manganese dioxide and graphite, is press fitted into the case 1. The inside of a separator 3 is charged with a negative pole gelstate substance 4 dispersedly mixing zinc alloy powder in an electrolyte of adding a gelling agent to an alkaline electrolyte of kalium hydroxide



water solution of 35wt.% saturating zinc oxide. Arm opening part of the case 1 is closed by a resin seal unit 5, and in this seal unit 5, a bottom plate 7 concurrently serving as a negative pole terminal is welded to a head part of a negative pole collector 6. Here is set electric capacity ratio of a positive pole relating to a negative pole to 1.0 to 1.2, and a total electrolyte amount in a battery relating to negative pole zinc is set to a 0.90 to 1.10 range. Then, discharge performance of the battery is ensurded, to suppress gas generation amount at the time of overdischarge, and fluid leak can be prevented.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-122276

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FΙ

技術表示箇所

H01M 6/06

С

В

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)

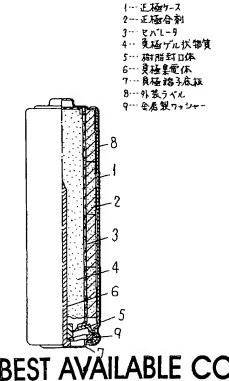
(21)出願番号	特願平5-263393	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社		
(22)出顧日	平成5年(1993)10月21日	(72)発明者	大阪府門真市大字門真1006番地 田添 富士夫		
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内		
		(72)発明者	岩瀬 彰		
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内		
		(72)発明者	北川 幸平		
	-		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内		
		(74)代理人	弁理士 小鍜治 明 (外2名)		
			最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 円筒形アルカリ電池

(57)【要約】

【目的】 過放電によるガス発生量を抑制し、電池の漏 液、正極ケースのふくらみや破裂を防止した耐漏液性、 安全性に優れたアルカリ電池を提供する。

【構成】 電池の電気容量比(負極/正極)を1.0~ 1. 2、総電解液量を負極亜鉛の0. 9~1. 1 [g/ g] に規制し、さらに電解液の水酸化カリウムの濃度を 35~45重量%に規制することにより、過放電に伴う ガス発生量を抑制し、複数個のアルカリ電池を混用した 際発生する漏液、正極ケースのふくらみや破裂を防止す10 ることが出来る。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極活物質に二酸化マンガン、負極活物質に亜鉛を用いたアルカリ電池であって、正極に対する負極の電気容量比(負極/正極)を1.0~1.2とし、かつ負極亜鉛に対する電池内の総電解液量を0.90~1.10[g/g]の範囲とした円筒形アルカリ電池。【請求項2】電解液が水酸化カリウムを主体とした水溶液であって、水酸化カリウムの濃度が35~45重量%である請求項1記載の円筒形アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はアルカリ電池に関し、特に電池内の正極に対する負極の電気容量比および総電解 液量と電解液濃度の規制に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、電池を電源とする小型電子機器の 普及発展がめざましい。これら機器の普及発展に伴いそ の電源である電池も、より高密度エネルギーを有し長期 安定性を有する電池が望まれ、正極に酸化銀、過酸化 銀、二酸化マンガン等を、負極に亜鉛を、電解液に苛性 20 ソーダ、苛性カリ等を用いたいわゆるアルカリ電池が多 用されている。

【0003】これらアルカリ電池の負極活物質にはその電気容量の大きいことから亜鉛が用いられており、これを使用したアルカリ電池は優れた特性を有し信頼性の高い電池として各種の小型電子機器に用いられているが、長期使用した際、電池寿命が尽きたことに気が付かず機器内に放置した場合、電池にとってはいわゆる過放電の状態となり電池の漏液、ふくらみ、はなはだしい場合は破裂を生じ機器を破損するという欠点を有していた。電30池を放電する際、通常はその負極、正極に用いられる活物質が反応に寄与し所定の電圧を維持し、活物質が消耗されると電圧は低下するのである。

【0004】そこで上記で述べた欠点を解消するために例えば負極活物質として用いる亜鉛の電気容量を、正極活物質の電気容量より小さくすることにより、過放電時においても未反応負極活物質が残存しないため反応が停止し、ガス発生量が減少することにより電池の漏液、ふくらみおよび破裂等を防止する方法が提案されている。(例えば特開昭60-180058号公報)またアルカ40リマンガン電池では、二酸化マンガン(MnO2)が放電によりMn2O3やMn3O4等の低価のマンガン酸化物に変化するため、さらに反応が継続するということか

ら、電池の漏液、ふくらみや破裂等が生じない範囲まで 負極活物質の電気容量を正極活物質の電気容量より大き

くすることより、特にローレート放電(低率放電)を向

上させる方法が提案されている。 (例えば特開昭 6 1 - 5 4 1 5 7 号公報)

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記の前 50

2

者の構成では、ローレート放電において負極活物質量が 性能を左右するので、容量比が小さくなるほど放電の持 続時間が短くなるという欠点を有している。また後者の 構成では、電池の新旧混用等による過放電条件下におい て大量のガス発生による漏液、正極ケースのふくらみや 破断を防ぐことが出来ず機器を破損するという欠点を有 していた。

【0006】本発明は、前記のような従来の問題点を解決するもので、放電深度の深い過放電にいたる上記のような使用時においてもガス発生量を減少させ、電池内の内圧の上昇を抑制し、漏液及び正極ケースのふくらみや破断を防ぐことが出来るアルカリ電池を提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明は、正極に対する負極の電気容量比(負極/正極)を1.0~1.2とし、かつ負極亜鉛に対する電池内の総電解液量を0.90~1.10[g/g]の範囲に規制し、ガス発生を抑制させるという構成を備えた物である。さらに電解液の水酸化カリウムの濃度が35~45重量%であることを特徴とする。

[0008]

【作用】この構成によれば、電池内の正極に対する負極の電気容量比および総電解液量を規制し、さらに電解液の水酸化カリウムの濃度を規制することによって、深い放電深度の過放電時に電池内に残存する負極の反応を停止させ、その時に起こるガス発生量が減少する事により、電池内部で発生するガスによる内圧の上昇を抑制し、漏液、正極ケースのふくらみや破断を防ぐことが可能となる。

[0009]

【実施例】以下、実施例によって、本発明の詳細ならびに効果を説明する。まず本発明の構成の効果を示すため 実施例に用いたLR6型アルカリマンガン乾電池の構造、ガス発生量および耐漏液性の比較評価の方法について説明する。

【0010】図1は本発明の実施例におけるアルカリマンガン乾電池LR6の構造断面図である。図1において、1は正極端子を兼ねる正極ケースである。この正極ケース1内には二酸化マンガンと黒鉛からなる円筒状の上極合剤2が圧入されている。3は有底円筒状のセパレータで、その内部には酸化亜鉛を飽和した35重量%の水酸化カリウム水溶液のアルカリ電解液にポリアクリル酸ソーダ、CMC等のゲル化剤を加えたゲル状電解な短光の変とので、その関連では負極が水状物質4が充填されている。6は負極集電体、5は正極ケース1の開口部を閉塞する樹脂封口体で、この樹脂封口体には負極端子を兼ねる底板7が前記負極集電体6の頭部に溶接されて、金属製ワッシャー9とともに配置されている。そして前記正極ケース1の開口部を内側にかしめることによ

BEST AVAILABLE COPY

り封口されている。

【0011】そこで上記の構成のアルカリマンガン乾電池LR6を用い、電気容量比(負極/正極)および負極亜鉛に対する総電解液量、電解液濃度を変化させた電池を作成し、それらの電池を使用して以下の試験を行った。LR6を4個直列接続した回路において、予め4個のうちの1個の電池を10Ωの定抵抗で終止電圧0.9 Vまでの放電時間を100%とした場合の200%の放電深度まで放電させておき、前記回路に125Ωの抵抗を接続し24時間放電を行い、その際予め放電させてお10いた電池について発生したガス量と漏液数を調べた。な

お、放電性能の比較評価の方法は、20 $^{\circ}$ $^{\circ}$ の温度条件下で、3.9 $^{\circ}$ $^{\circ}$ の定抵抗で $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ の持続時間により評価した。

【0012】(実施例1)負極亜鉛に対する総電解液量を1.0[g/g]に固定し、電気容量比(負極/正極)を $0.9\sim1.3$ とした電池を作製し、上記試験によるガス量と漏液数および電池の放電性能を(表1)に示す。なお、電気容量比1.0の電池を100として放電性能を示す。

[0013]

【表1】

těNo.	1	2	3	1	5
198番比	0. 9	1 0	1. 1	1. 2	1. 3
ガス発生量	1 me	l of	2 m#	5 m2	3 2 ml
漏液数	0/30	0/30	0/30	0/30	25/30
REPRESE	9 2	100	103	104	103

【0014】 (表1) より、電気容量比(負極/正極) v=10~1.2 に規制することによって、その電池の 放電性能を確保し、過放電時に伴うガス発生量を抑え漏液を防ぐことが出来る。

【0015】(実施例2)電池の電気容量比(負極/正極)を1.1に固定し、負極亜鉛に対する総電解液量を

 $0.8\sim1.2$ [g/g] とした電池を作製し、上記試験によるガス量と漏液数および電池の放電性能を(表 2) に示す。なお、総電解液量の比率 1.0 [g/g] の電池を 100 として放電性能を示す。

[0016]

【表2】

				· ·		
電泡No.	1	2	3	1	5	
負担亜鉛に対する 兼理解液量の比率	0.8	0. 9	1. 0	1. 1	1. 2	
ガス発生量	1 m²	1 n#	2 ml	3 m f	3 5 m/r	
羅液数	0/30	0 / 3 0	0/30	0/30	20/30	
ARREST	9 3	9 8	100	102	103	

【0017】 (表2) より、負極亜鉛に対する総電解液 40 量を $0.9\sim1.1$ [g/g] に規制することによって、その電池の放電性能を確保し、過放電時に伴うガス発生量を抑え漏液を防ぐことが出来る。

【0018】 (実施例3) 電池の電気容量比(負極/正極)を1.1、負極亜鉛に対する総電解液量を1.0 [g/g]に固定し、電解液の水酸化カリウムの濃度を 30~50重量%とした電池の上記試験によるガス量と 漏液数および電池の放電性能を(表3)に示す。なお、 電解液の水酸化カリウムの濃度が40重量%の電池を1 00として放電性能を示す。

[0019]

【表3】

5					6	
電池No.	1	2	3	1	5	.= .
水散化カリウム 温圧	30%	35%	40%	4 5 %	50%	NE THE
ガス発生値	1 m#	1 m/	3 m2	6 u l	3 4 m²	
漏液数	0/30	0/30	0/30	0/30	23/30	
故電性能量	9 0	9 7	100	1 0 4	106	

【0020】(表3)より、電解液の水酸化カリウムの 濃度を35~45重量%に規制することによって、その 電池の放電性能を確保し、過放電時に伴うガス発生量を 抑え漏液を防ぐことが出来る。なお、本発明によると深い放電深度の過放電時に、残存する負極の反応を停止させることによりガス発生を減少させるため、万が一電池 の防爆機構が働かない場合でも正極ケースの破断の伴う 破裂等も防止出来る。

[0021]

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は電池の電気容量比(負極/正極)を1.0~1.2、総電解液量を負極亜鉛の0.9~1.1 [g/g]、さらに電解液の水酸化カリウムの濃度を35~45重量%に規制することにより、過放電に伴うガス発生量を抑制し、複数個のアルカリ電池を混用した際発生する漏液および正極ケ

ースのふくらみや破断の伴う破裂を防止し、耐漏液性、 安全性に優れたアルカリ乾電池を提供するものである。 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるアルカリマンガン乾電 池の断面図

【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 正極合剤
- 20 3 セパレータ
 - 4 負極ゲル状物質
 - 5 樹脂封口体
 - 6 負極集電体
 - 7 負極端子底板
 - 8 外装ラベル
 - 9 金属製ワッシャー

【図1】

